

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

Requested Patent: EP0576112A1

Title: DENTAL MATERIAL ;

Abstracted Patent: US5426134 ;

Publication Date: 1995-06-20 ;

Inventor(s):

RHEINBERGER VOLKER (LI); SALZ ULRICH (DE); BURTSCHER PETER (AT) ;

Applicant(s): IVOCCLAR AG (DE) ;

Application Number: US19930081058 19930625 ;

Priority Number(s): DE19924220958 19920625 ;

IPC Classification: C08K5/10 ; C08F2/00 ; C08G73/06 ;

Equivalents: AU4121493, CA2099221, DE4220958

**ABSTRACT:**

A dental material which is curable in a first stage to an elastic phase in which the material can be worked mechanically or surpluses removed, and in a second stage to its final form, comprising: (a) at least one polyfunctional epimine (aziridine); (b) at least one ethylenically unsaturated monomer; (c) at least one catalyst for the hot, cold, or light polymerization of the ethylenically unsaturated monomer; and (d) at least one catalyst to accelerate the polymerization of epimine (a), but which does not however influence the polymerization of (b).

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 576 112 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93250181.0

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **A61K 6/087, C08G 73/04,  
A61K 6/083**

(22) Anmeldetag: 21.06.93

(30) Priorität: 25.06.92 DE 4220958

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.12.93 Patentblatt 93/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT CH DE FR GB IT LI SE**

(71) Anmelder: **IVOCLAR AG**  
Postfach,  
Bendererstrasse 2  
FL-9494 Schaan(LI)

(72) Erfinder: **Rheinberger, Volker, Dr.**

Mareestrasse 34  
FL-9490 Vaduz(LI)  
Erfinder: **Salz, Ulrich, Dr.**  
Rosenweg 2  
D-8995 Weissenberg(DE)  
Erfinder: **Burtscher, Peter, Dr.**  
Hinteroferst 1  
A-6714 Nützdorf(AT)

(74) Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG**  
Patentanwälte  
Beselerstrasse 4  
D-22607 Hamburg (DE)

(54) **Dentalmaterial.**

(57) Dentalmaterial, das in einer ersten Stufe zu einer elastischen Phase, in der das Material mechanisch bearbeitet oder Überschüsse entfernt werden können, und in einer zweiten Stufe zu seiner endgültigen Form aushärtbar ist, und das

(a) mindestens ein polyfunktionelles Epimin (Aziridin),

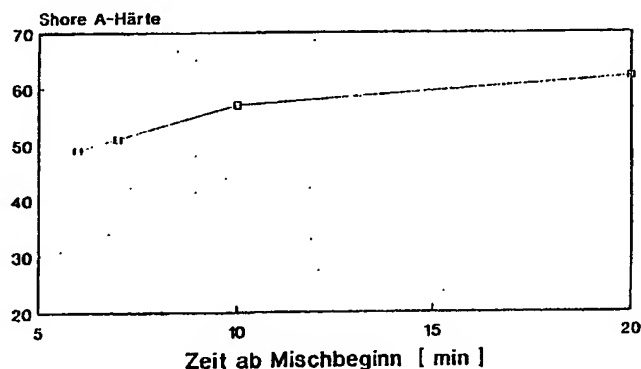
(b) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer,

(c) mindestens einen Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers und

(d) mindestens einen Katalysator zur Beschleunigung der Polymerisation des Epimins (a), welcher jedoch die Polymerisation von (b) nicht beeinflusst,

enthält.

### Härteverlauf der elast. Phase



EP 0 576 112 A1

Die Erfindung betrifft ein Dentalmaterial, welches in einer ersten Stufe zu einer elastischen Phase, in der das Material mechanisch bearbeitet oder überschüssig entfernt werden können, und in einer zweiten Stufe zu seiner endgültigen Form aushärtbar ist.

Dentalmaterialien, die über einen praxisrelevanten Verarbeitungszeitraum, der nicht zu lang und nicht zu kurz sein darf, eine elastische Phase aufweisen, sind für spezielle Anwendungsbereiche besonders gut geeignet und sind deshalb den derzeit auf dem Markt befindlichen Materialien vorzuziehen.

Diese speziellen Anwendungsbereiche sind zum einen der Bereich der temporären Kronen und Brücken zur provisorischen Versorgung von prothetischen Arbeiten sowie der temporären Füllungen zur provisorischen Versorgung vor allem von mehreren, nebeneinander liegenden Füllungen. Zum anderen sind es Kunststoff-Dentalzemente zum Einzementieren eines zahnärztlichen Werkstücks, deren Überschüsse in dieser elastischen Phase einfach entfernt werden können.

Die für temporäre Kronen und Brücken benutzten Materialien, die zur Zeit auf dem Markt sind, sind vorwiegend selbsthärtende Polymethacrylat/Methacrylatssysteme, Composite auf Methacrylatbasis oder andere Polymersysteme wie zum Beispiel Epiminsysteme.

Zur Anfertigung einer temporären oder provisorischen Krone oder Brücke wird das angemischte temporäre Kronen- und Brückenmaterial in einen entsprechenden Abdruck gegeben, mit dem das Material in der vorgegebenen Form einer Krone oder Brücke auf den oder die zu versorgenden Zahnstümpfe gebracht wird. In diesem Abdruck härtet das Material dann aus. Zu einem bestimmten Zeitpunkt jedoch, an welchem das Material noch nicht vollständig ausgehärtet ist, muß der Abdruck, und zwar zusammen mit der temporären Versorgung, entfernt werden. Bei den bis jetzt verwendeten Materialien ist der hierfür verfügbare Zeitraum aber sehr klein und wird oft verpaßt. Die Gründe hierfür sind, daß die Aushärtung dieser Materialien im Abdruck nicht kontrollierbar ist und daß sie außerdem von vielen Störfaktoren wie Anmischverhältnisse, Temperatur, Feuchtigkeit usw. beeinflusst wird.

Das hat zur Folge, daß, wenn man die Krone zu früh entfernt, das Material entweder noch zähflüssig oder nicht formstabil ist, d.h., die temporäre Versorgung, also die provisorische Brücke oder Krone muß noch einmal angefertigt werden. Wartet man andererseits zu lange, so ist die temporäre Krone bzw. Brücke nicht mehr vom Stumpf entfernbar, vor allem dann nicht, wenn unterschiehende Stellen vorhanden sind. Dazu kommt, daß in der Regel mit Verwendung dieser Materialien auch Temperaturprobleme verbunden sind. Die Polymerisationsreaktion, die wie erwähnt nicht kontrollierbar ist, verläuft exotherm, wobei soviel thermische Energie frei wird, daß es zur Schädigung der Pulpa kommen kann.

Ähnlich liegen die Probleme bei Verwendung als temporäre Füllungsmaterialien. Bei großen, nebeneinander liegenden Kavitäten (vorwiegend MOD), die mit laborgefertigten Inlays versorgt werden, nimmt man die provisorische Versorgung der Kavitäten häufig so vor, daß man die nebeneinander liegenden Kavitäten en bloc versorgt. Dazu wird das selbsthärtende temporäre Material in die isolierten Kavitäten eingebracht und wiederum zu einem Zeitpunkt aus diesen Kavitäten entfernt, bei welchem das Material noch eine gewisse Elastizität aufweist. Wird dieser Zeitpunkt nicht genau abgepaßt, so treten Probleme auf, wie sie bereits für die Anwendung als temporäres Kronen- und Brückenmaterial beschrieben wurden. Meistens ist die Aushärtung zu weit fortgeschritten, so daß die temporäre Füllung nicht mehr entfernt werden kann. Außerdem sind auch hier Probleme bezüglich der Temperaturbelastung zu erwarten.

Nachdem die temporäre Füllung aus der Kavität entfernt worden ist, werden unterschiehende Stellen entfernt und dann wird das Werkstück mit einem temporären Zement eingegliedert.

Eine ähnliche Technik hat sich in jüngster Zeit für die Herstellung von chairside (also am Zahnarztstuhl) oder labside (im Dentallabor) geformten Keramik-Inlays entwickelt. Wie oben beschrieben, wird die isolierte Kavität mit einem sogenannten Proinlay-Material gefüllt und das Material so modelliert, wie die letztendliche Inlay-Füllung geformt sein soll. Meistens hat man auch hier Probleme, das Proinlay aus der Kavität zu entfernen, einerseits wegen der unterschiehenden Stellen, andererseits wegen der geforderten hohen Paßgenauigkeit. Danach wird das Proinlay mit einer Kopierfräse in das definitive Keramikinlay transferiert. Chairside wird das Keramikinlay sofort eingegliedert, bei der Labside-Technik wird die Kavität durch ein oben beschriebenes Material versorgt.

Aus den dargelegten Problemen wird deutlich, daß sowohl für temporäre Kronen- und Brückenmaterialien als auch für temporäre Füllungsmaterialien Bedarf nach einem Material besteht, das in einer ersten Stufe kontrolliert bis zu einer bestimmten Elastizität aushärtet und das in dieser Phase über einen praxislevanten Zeitraum stabil bleibt und damit leicht vom Stumpf bzw. aus der Kavität entfernt werden kann. Es kann dann in dieser Form bearbeitet und finiert und anschließend in einer zweiten Stufe zu seiner Endform ausgehärtet werden.

Der oben erwähnte Anwendungsbereich ist ein Composite-Zement mit möglicher Überschüssentfernung: Bei der Einzementierung von zahnärztlichen Werkstücken wie z.B. Keramik-Inlays, Keramik- oder Metallkronen mit zahnfarbenen Composite-Zementen ist es sehr schwierig, Zementüberschüsse zu erkennen.

nen und möglichst schonend zu entfernen.

Wenn die Überschüsse in unausgehärtetem Zustand entfernt, wird meist der Zement aus der Zementfuge mit herausgenommen, was zur Folge hat, daß Unterschüsse erzeugt werden. Wenn man andererseits den Zementüberschuß in ausgehärtetem Zustand zu entfernen versucht, werden meist der Zement sowie auch die Zahnhartsubstanz sehr stark in Mitleidenschaft genommen.

Es ist deutlich, daß auch für diesen Anwendungsbereich Bedarf nach einem Material besteht, das in einer ersten Stufe kontrolliert zu einer elastischen Phase aushärtet, in der das Werkstück zwar bereits in der richtigen Position fixiert wird, sich aber die Überschüsse des Zements mit einem scharfen Instrument wie einem Skalpell wegschneiden lassen.

10 Aus EP-B-195 224 der Anmelderin ist ein Dentalwerkstoff zur Herstellung von künstlichen Zähnen oder Zahnteilen wie Kronen oder Inlays aus zwei getrennten, bei Gebrauch miteinander zu vermischenden Komponenten bekannt, bei dem in einer ersten Stufe ein polyfunktionelles Isocyanat mit einem Polyalkohol unter Zuhilfenahme von Zinnkatalysatoren zu einem Polyurethan kondensiert, das als elastische Phase vorliegt, die über einen längeren Zeitraum stabil bleibt.

15 In einer zweiten Stufe wird dann mindestens eine im Gesamtsystem enthaltene Methacrylatverbindung durch Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation zu künstlichen Zähnen oder Zahnteilen ausgehärtet.

Ferner sind aus EP-A-410 199 (Bayer) mehrstufig aushärtbare Kunststoffe bekannt, die aus mindestens einem Silikonpolyether, mindestens einem radikalisch härtenden Monomeren sowie mindestens einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation und mindestens einem Katalysator zur Kondensation des Silikonpolyethers bestehen. Derartige Kunststoffe auf Silikonpolyetherbasis haben jedoch den Nachteil, daß die Silikonpolyether die Polymerisation der radikalisch härtenden Monomere negativ beeinflussen. Die Polymerisation der zweiten Stufe, d.h. der Monomeren bzw. der Methacrylate ist unvollständig, was sich wiederum negativ auf die physikalischen Eigenschaften der ausgehärteten Kunststoffe auswirkt. Insbesondere sind die Biegemodule der ausgehärteten Kunststoffe unbefriedigend.

25 Bekannt sind auch - wie erwähnt - Epimine sowie ihr Einsatz im Dentalbereich. Sie werden insbesondere als Abformmaterialien sowie als temporäre Kronen- und Brückenmaterialien verwendet. In Abformmaterialien werden Epimine mit einem Molekulargewicht von ca. 6000 verwendet, wie in DE-B-15 44 837 beschrieben. Sie polymerisieren zu einer elastischen Phase und erfüllen dadurch ihren Zweck. In einem temporären Kronen- und Brückenmaterial (US-A-3 453 242 und US-A-4 093 555) werden kürzerkettige Epimine mit einem Molekulargewicht von ca. 500 eingesetzt. Diese polymerisieren zu einer harten Masse, wobei während der Polymerisation in einem kurzen Zeitraum eine elastische Phase durchlaufen wird.

30 Es sind keine Veröffentlichungen bekannt, in denen mit Epiminen allein oder in Kombination mit anderen Polymerisationssystemen ein Produkt erhalten wird, welches über einen längeren Zeitraum in einer elastischen Phase verbleibt und anschließend nach entsprechender Aktivierung in einen harten Zustand übergeht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Dentalmaterial verfügbar zu machen, welches in einer ersten Stufe zu einer elastischen Phase, in der das Material mechanisch bearbeitet oder Überschüsse entfernt werden können, und in einer zweiten Stufe zu seiner endgültigen Form aushärtbar ist. Aufgabe ist ferner ein Dentalmaterial zu schaffen, das sowohl die Herstellung von künstlichen, provisorischen Zahnteilen als auch die Befestigung bzw. Einzementierung von künstlichen Zähnen und Zahnteilen aus Keramik oder Metall in zwei Stufen zuläßt, wobei die erste Stufe genügend lange eine solche Elastizität gewährleistet, daß die provisorischen Zahnteile ausgearbeitet und die bei der Einzementierung fertiger Zähne oder Zahnteile anfallenden Überschüsse problemlos entfernt werden können. Aufgabe ist insbesondere ein Dentalmaterial verfügbar zu machen, welches sich als Zahnersatzmaterial für temporäre Kronen und Brücken, als temporäres Füllungsmaterial sowie als Proinlay-Material für die CAM-Frästechnik ebenso wie als Composite-Zement zur Einzementierung eines zahnärztlichen Werkstücks eignet.

Es war überraschend, daß man ein derartiges Material durch Kombination eines Epimin- mit einem Methacrylat-Polymersystem erhält.

35 Zur Lösung der Aufgabe wird daher ein Dentalmaterial vorgeschlagen, welches in einer ersten Stufe zu einer elastischen Phase, in der das Material mechanisch bearbeitet oder Überschüsse entfernt werden können, und in einer zweiten Stufe zu seiner endgültigen Form aushärtbar ist und welches gemäß Hauptanspruch

- (a) mindestens ein polyfunktionelles Epimin (Aziridin),
- (b) mindestens ein thyl nisch ungesättigtes Monomer,
- 55 (c) mindestens einen Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation des ethyl nisch ungesättigten Monomeren und
- (d) mindestens einen Katalysator zur Beschleunigung der Polymerisation des Epimins (a), welcher jedoch die Polymerisation von (b) nicht beeinflusst,

enthält.

Das Material liegt bevorzugt in zwei getrennten Komponenten, einer ersten Komponente oder Basis- und einer zweiten Komponente oder Basisaktivator-Komponente vor, die bei Gebrauch miteinander vermischt werden, vorzugsweise in einem Verhältnis 1:1.

5 Auch ist es bevorzugt, daß das Material einen anorganischen und/oder organischen Füllstoff enthält.

Im Unterschied zu den oben genannten bekannten interstitiellen bzw. Zwischenraumpolymerisaten, bei denen die erste Stufe, d.h. die Stufe der elastischen Phase durch Polykondensation oder Kondensationspolymerisation eines polyfunktionellen Isocyanats mit einem Polyalkohol erhalten wird, wird erfindungsgemäß die elastische Phase nach einem völlig anderen Polymerisationsmechanismus erreicht, und zwar durch  
10 kationische Polymerisation. Bei dieser kationischen Polymerisation werden polyfunktionelle Imine (synonym für Aziridin - bzw. Ethyleniminverbindungen) zu einer elastischen Phase polymerisiert.

Die in dem Dentalmaterial der Erfindung für die Polymerisation zur elastischen Phase verwendeten Epimine werden nach dem in DE-PS-1 544 837 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Als Vernetzer bzw. Katalysator für die kationische Polymerisation werden übliche kationisierende  
15 Aktivatoren oder Starter, vorzugsweise Arylsulfonsäureester gemäß der DE-PS-1 544 837, insbesondere 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylester sowie spezielle Sulfoniumsalze gemäß US-A-4 167 618, entsprechend DE-A- 25 15 593, verwendet.

Die bei dieser kationischen Polymerisation erzielte elastische Phase bleibt über einen praxisrelevanten Zeitraum von etwa 3 bis 30 Minuten stabil. Dies ist in Figur 1 durch den Härteverlauf der elastischen Phase  
20 in Abhängigkeit von der Zeit ab Mischbeginn dargestellt. Die Polymerisation der ersten Stufe bis zur Erreichung der elastischen Phase erfolgt bei einer Temperatur von 20 bis 37 °C.

Das Dentalmaterial der Erfindung muß ferner mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer enthalten. Geeignete derartige ethylenisch ungesättigte Monomere sind Methacrylate und Acrylate, vorzugsweise mono- oder polyfunktionelle Methacrylate, insbesondere Isobutylmethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldimethacrylat, Decandioldimethacrylat, Dodecandioldimethacrylat, Bisphenol-A-dimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, 2,2-Bis-4(3-methacryloxy-2-hydroxy)-phenylpropan(Bis-GMA) sowie Reaktionsprodukte aus Di- und/oder Triisocyanaten und OH-gruppenhaltigen Methacrylaten.

30 Als Katalysator für die Heißpolymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomeren kommen die üblichen in Frage, beispielsweise Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoxyoctoat, tert.-Butylperbenzoat, aber auch  $\alpha,\alpha'$ -Azo-bis-(isobutyroethylester), AIBN, Benzpinakol und 2,2'-Dimethylbenzpinakol.

Als Katalysator für die Kaltpolymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomeren kommen die  
35 üblichen in Frage, insbesondere Amin/Peroxid-Systeme (z.B. Dibenzoylperoxid/N,N-Dimethyl-p-toluidin).

Als Katalysator für die Lichtpolymerisation des ethylenisch ungesättigten Polymeren eignen sich Benzophenon und seine Derivate, Benzoin und seine Derivate, Acylphosphinoxide, insbesondere  $\alpha$ -Diketone wie Campherchinon, gegebenenfalls in Verbindung mit einem Amin als Reduktionsmittel.

Das Dentalmaterial enthält vorzugsweise mindestens einen anorganischen und/oder organischen Füllstoff. Hierfür eignen sich beispielsweise AEROSIL® (pyrogenes SiO<sub>2</sub>), Bariumsilikatglas, das vorzugsweise silanisiert ist, gefällte Kieselsäure, durch Sol-Gel-Prozeß erhaltene Oxide bzw. Mischoxide, röntgenopake Lanthanidenverbindungen wie z.B. YbF<sub>3</sub>, Strontium-, Barium- und Li-Al-Silikat-Gläser, wobei die oxidischen Verbindungen vorzugsweise silanisiert werden. Ferner können noch Stabilisatoren, Farbstoffe oder andere Hilfsstoffe enthalten sein.

45 Ebenfalls eignen sich Präpolymere, die aus einem oder mehreren der oben genannten Füllstoffe sowie einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren durch Heißhärtung und anschließende Mahlung erhalten werden.

Die Herstellung des Dentalmaterials der Erfindung erfolgt durch einfaches Vermischen der Bestandteile, bevorzugt im Komponenten-Verhältnis 1:1, wobei das Aziridin (a) nur in der ersten Komponente, der kationisierende Starter (d) nur in der zweiten Komponente eingesetzt wird. Das ethylenisch ungesättigte Monomer befindet sich vorzugsweise sowohl in der ersten als auch in der zweiten Komponente. Der die Polymerisation des ethylenisch ungesättigten Polymeren aktivierende Katalysator (c) wird bei der Licht- und Heißpolymerisation vorzugsweise in der ersten Komponente eingesetzt, das für die Kaltpolymerisation verwendete Amin/Peroxid-Katalysatorsystem (e) wird getrennt in den beiden Komponenten eingesetzt.

55 Das polyfunktionelle Epimin (a) wird, bezogen auf die erste Komponente, die Basenkomponente, vorzugsweise in einem Mischungsverhältnis von 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 40 Gew.-% eingesetzt. Bezogen auf das gesamte Gemisch, als die angemischten Komponenten, wird (a) vorzugsweise in einer Menge von 2,0 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Das thyl nisch ung sättigte Monomer (b) wird vorzugsweise in beiden Gemischen eingesetzt, und zwar in einem Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% der gesamten Mischung.

Der Katalysator (c) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Material, eingesetzt.

Der kationisierende Starter (d) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zweite Komponente eingesetzt, bezogen auf das gesamte Material in einer Menge von 0,05 bis 2,5 Gew.-%.

Der Füllstoff wird vorzugsweise in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Material, eingesetzt.

In den folgenden Beispielen wurden zwei unterschiedliche Epimine, hergestellt gemäß DE-B-15 44 837, eingesetzt. In einem Fall wurde Polytetrahydrofuran mit einem mittleren Molekulargewicht von 1200 als Diolkomponente verwendet (nachfolgend als PTHF-Epimin bezeichnet), im anderen Fall wurde Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 6000 als Diolkomponente verwendet (nachfolgend als PE-Epimin bezeichnet).

### Beispiel 1

#### Temporäres Kronen- und Brückenmaterial

##### Basenaktivatorpaste:

In 8,8 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat und 17,5 Gew.-% UDMA\* wurden 1,5 Gew.-% 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylester und 0,1 Gew.-% 3,5-Di-*t*-butyl-4-hydroxytoluol gelöst. Danach wurden 66,0 Gew.-% Ba-Silikatglas (silanisiert) und 6,1 Gew.-% AEROSIL® Ox-50 (silanisiert) in einem Knetzer zugemischt.

##### Basenpaste:

In 4,6 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat und 9,16 Gew.-% UDMA\* wurden 0,08 Gew.-% Campherchinon und 0,16 Gew.-% N-2-Cyanoethyl-N-methylanilin gelöst. Danach wurden 5,6 Gew.-% PTHF-Epimin, 8,4 Gew.-% PE-Epimin und 72,0 Gew.-% Ba-Silikatglas (silanisiert) in einem Knetzer zugemischt.

Auf diese Weise wurde ein gut mischbares Zweikomponenten-Dentalmaterial erhalten. Nach dem Anmischen im Verhältnis 1:1 härtete das Material bei einer Temperatur von 37 °C nach 2,1 Minuten zu einer elastischen Phase aus.

Die Messung der Härte in Abhängigkeit von der Zeit ergab:

Zeit ab Mischbeginn [Min]	Shore A-Härte
6	49
7	51
10	57
20	62

Diese Zahlen zeigen, daß die elastische Phase über einen Zeitraum von mindestens etwa 20 Minuten stabil ist (Figur 1).

Danach wurde das Material durch 40 Sekunden lange Bestrahlung mit einem Halogenlichtgerät (Heliomat®) in seine endgültige Form überführt. Das erhaltene Material hatte folgende Eigenschaften:

Biegefestigkeit:	59 MPa
Biegemodul:	3200 MPa

\* Reaktionsprodukt aus 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat mit 2 Mol Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

**Beispiel 2****Befestigungsmposit mit möglicher Überschußentfernung****Basenaktivatorpaste:**

In 14,2 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat und 14,14 Gew.-% ethoxyliertem Bis-glycidylmethacrylat (Bis-GMA) wurden 1,8 Gew.-% 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylester, 0,8 Gew.-% Benzoylperoxid (50 %ig) und 0,06 Gew.-% 3,5-Di-t-butylhydroxytoluol gelöst. Danach wurden 69,0 Gew.-% Ba-Silikatglas (silanisiert) in einem Knetzer zugemischt.

**Basenpaste:**

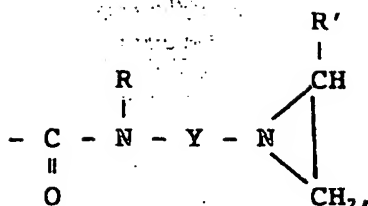
In 11,6 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat und 11,6 Gew.-% ethoxyliertem Bis-GMA wurden 0,07 Gew.-% Campherchinon, 0,07 Gew.-% N-Cyanoethyl-N-methylanilin, 0,03 Gew.-% 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxytoluol und 0,1 Gew.-% N,N-Diethanol-3,5-di-t-butylanilin gelöst. Danach wurden 3,5 Gew.-% PTHF-Epimin, 3,5 Gew.-% PE-Epimin und 69,53 Gew.-% Ba-Silikatglas (silanisiert) in einem Knetzer zugemischt.

Auf diese Weise wurde ein gut mischbarer Zweikomponenten-Composite-Zement erhalten. Nach dem Anmischen im Verhältnis 1:1 härtete das Material bei einer Temperatur von 37 °C nach 3 Minuten zu einer elastischen Phase aus. Nach weiteren 2 Minuten setzte die Selbsthärtung des Amin/Peroxidsystems ein.

**Patentansprüche**

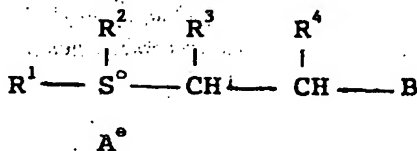
1. Dentalmaterial, welches in einer ersten Stufe zu einer elastischen Phase, in der das Material mechanisch bearbeitet oder Überschüsse entfernt werden können, und in einer zweiten Stufe zu seiner endgültigen Form aushärtbar ist, enthaltend
  - (a) mindestens ein polyfunktionelles Epimin (Aziridin),
  - (b) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer,
  - (c) mindestens einen Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers und
  - (d) mindestens einen Katalysator zur Beschleunigung der Polymerisation des Epimins (a), welcher jedoch die Polymerisation von (b) nicht beeinflusst.
2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in zwei getrennten Komponenten vorliegt, nämlich in einer ersten oder Basenkomponente und in einer zweiten oder Basenaktivatorkomponente, die bei Gebrauch miteinander vermischt werden, vorzugsweise in einem Verhältnis 1:1.
3. Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
  - (a) nur in der ersten Komponente,
  - (b) mindestens in der ersten und vorzugsweise auch in der zweiten Komponente,
  - (c) mindestens in der ersten Komponente und
  - (d) nur in der zweiten Komponente enthalten ist.
4. Material nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem mindestens einen anorganischen und/oder organischen Füllstoff enthält.
5. Material nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die elastische Phase in einem praxisrelevanten Zeitraum von mindestens etwa 3 bis 30 Minuten stabil bleibt.
6. Material nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das polyfunktionelle Epimin (a) eine Ethyleniminverbindung ist, bei der an den Enden oder in Seitenketten von im wesentlichen linear n Polythm, Polythioethern oder gesättigten Polyestern mit in m durchschnittlichen Molgewicht von 1000 bis 25 000 durchschnittlich m Hr als ein Ethyleniminrest der allgemeinen Form I





in der R und R' ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest und Y einen zweiwertigen organischen Rest bedeuten, eingeführt worden ist.

7. Material nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das ethylenisch ungesättigte Monomer ein Methacrylat oder Acrylat ist.
8. Material nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als Katalysator (c) für die Lichtpolymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomeren ein  $\alpha$ -Diketon, gegebenenfalls in Verbindung mit einem Amin als Reduktionsmittel enthält.
9. Material nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als Katalysator (c) für die Kaltpolymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomeren Amin/Peroxidsysteme enthält.
10. Material nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als Katalysator (d) Arylsulfonsäureester, insbesondere elektronegativ substituierte Arylsulfonsäuremethylester oder substituierte Sulfoniumsalze, enthält, wobei die Sulfoniumsalze der allgemeinen Formel



entsprechen, worin

- |           |  |
|-----------|--|
| <p>40</p> | <p>R<sup>1</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen,<br/> R<sup>2</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder Phenylalkylrest mit 7 bis 18 C-Atomen, wobei gegebenenfalls in den Alkylketten eine Estergruppe und/oder Ethergruppe enthalten sein kann, und<br/> R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder ein gegebenenfalls chlor-, nitro oder alkoxy-substituierter Arylrest ist, wobei die Alkylreste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen oder auch R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> zusammen mit B einen cycloaliphatischen oder heterocyclischen Ring bilden können und wobei<br/> B einen elektronenanziehenden Rest aus der Gruppe Carbonyl, Sulfonyl, Nitril, Carbonester, Chlorphenyl, Nitrophenyl, Benzoyl oder gegebenenfalls substituiertes Carbonamid und<br/> 50 A<sup>-</sup> ein nicht-nukleophiles Anion darstellt.</p> |
|-----------|--|

11. Material nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es

- (a) in einer Menge von 2,0 bis 35 G w.%, vorzugsweise 2,5 bis 20 G w.%,
- (b) in einer Menge von 10 bis 80 G w.%, vorzugsweise 15 bis 50 G w.%,
- (c) in einer Menge von 0,01 bis 5 G w.% und
- (d) in einer Menge von 0,05 bis 2,5 G w.% enthält.

12. Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es

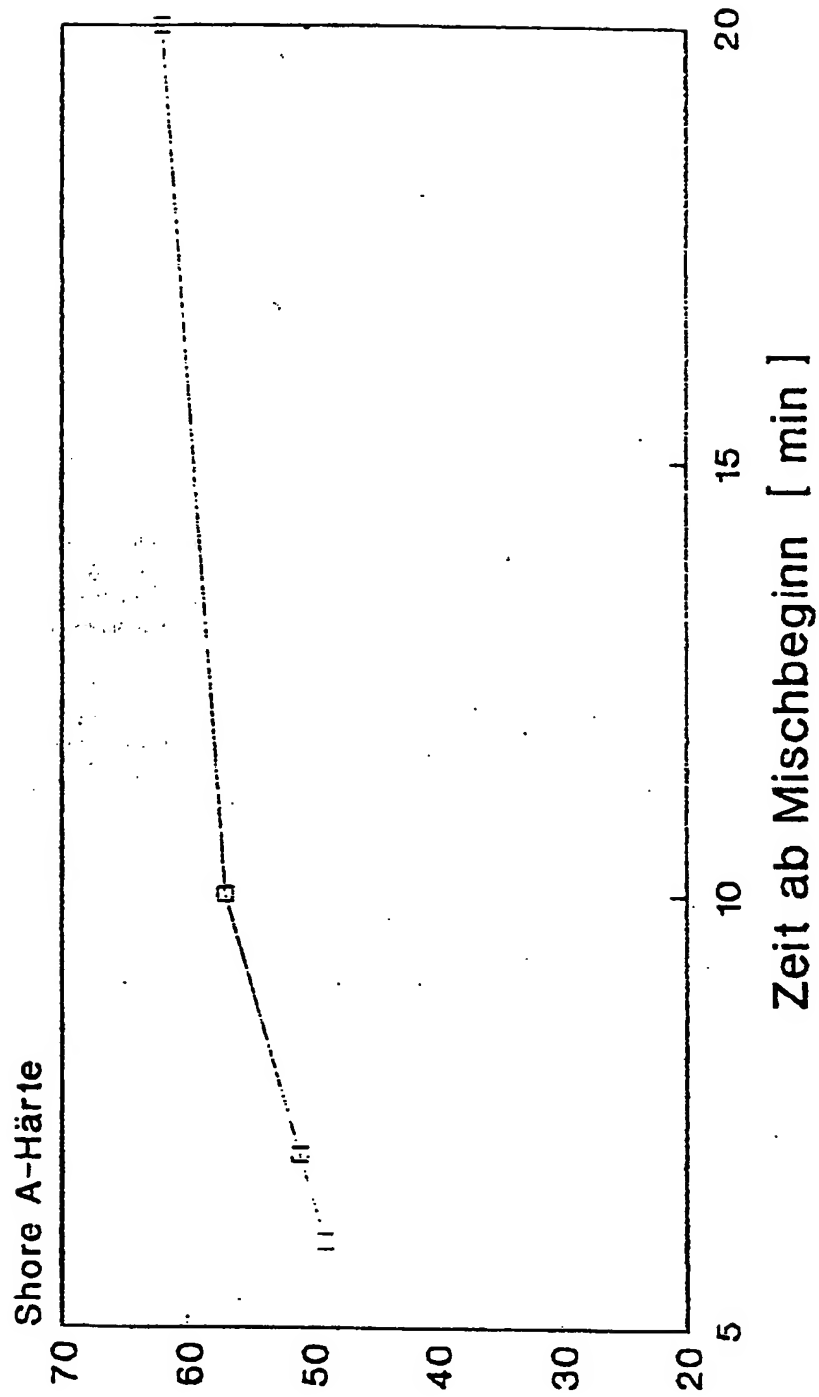
(a) in einer Menge von 5 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.%, bezogen auf die erste Komponente,

(d) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die zweite Komponente, enthält.

13. Verwendung eines Dentalmaterials gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 als

- Zahnersatzmaterial für temporäre Kronen und Brücken, als temporäres Füllungsmaterial sowie als Proinlay-Material für die CAM-Frästechnik und
- als Composite-Zement zur Einzementierung eines zahnärztlichen Werkstücks.

# Härteverlauf der elast. Phase





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 25 0181

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
X,D	EP-A-0 195 224 (IVOCLAR) * Seite 7, Zeile 21 - Seite 8, Zeile 15 *	1-5, 13	A61K6/087 C08G73/04 A61K6/083
A,D	DE-A-1 544 837 (ESPE) * das ganze Dokument *	6	
A,D	US-A-4 093 555 (W.SCHMITT)		
A	US-A-3 538 024 (H.DISHBURGER)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			A61K C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 14 SEPTEMBER 1993	Prüfer G.COUSINS-VAN STEEN
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			